



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201127895 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099120526

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. :

C08L101/12 (2006.01)

C08L39/00 (2006.01)

C08L41/00 (2006.01)

C08L79/02 (2006.01)

C08L27/12 (2006.01)

H01L27/28 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21 美國 12/643,556

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：許奇翔 HSU, CHE-HSIUNG (US)；洛伊 羅夫 伯查得 LLOYD, RALPH BIRCHARD (US)；費尼摩爾 亞當 FENNIMORE, ADAM (US)；郝瓦德 麥可 亨利 二世 HOWARD, MICHAEL HENRY JR. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 69 頁

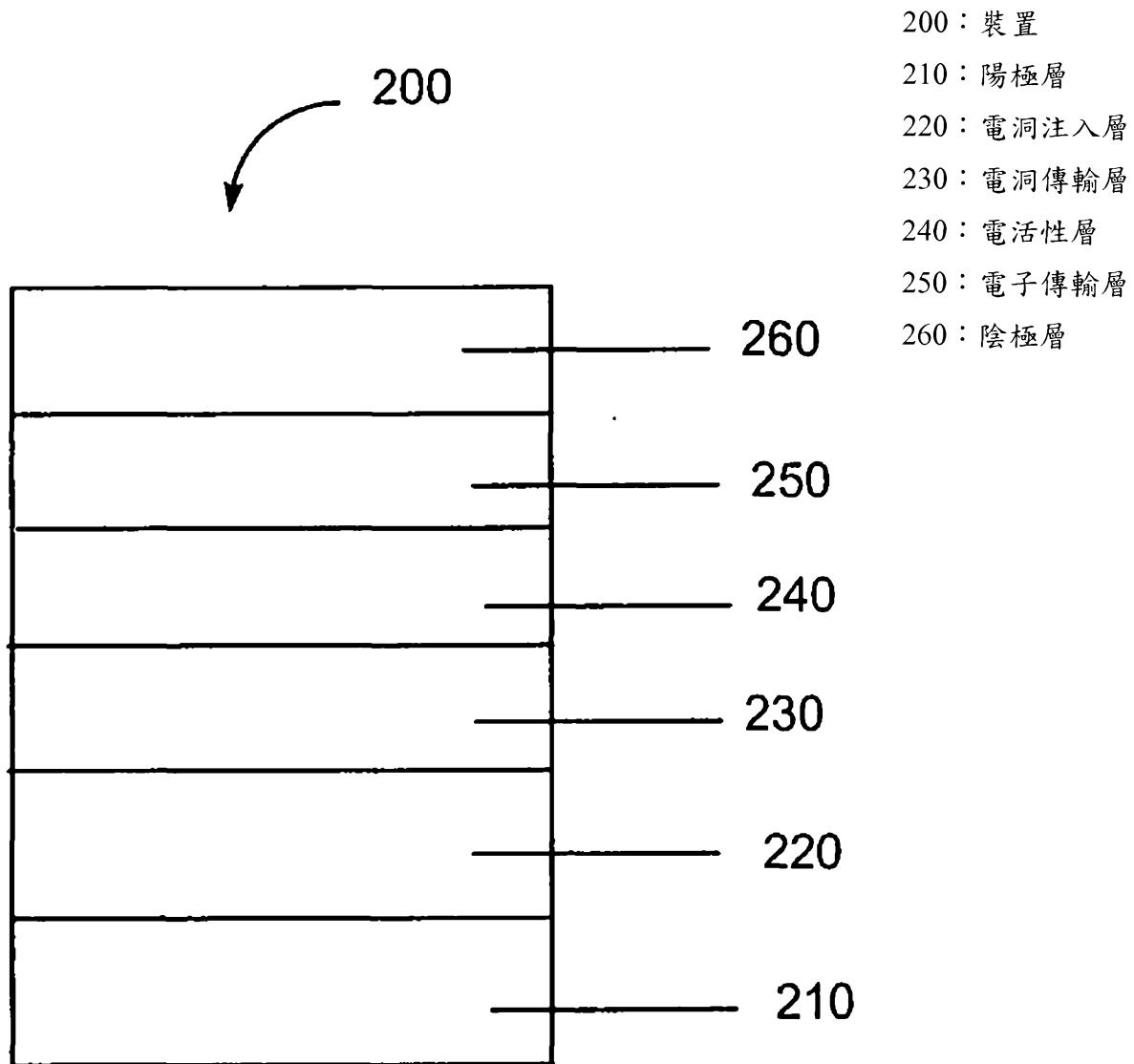
(54)名稱

導電聚合物組成物

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係涉及導電組成物及其在電子裝置中的用途。該組成物包括(1)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物；或(2)(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)至少一高度氟化之酸聚合物。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201127895 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：099120526

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl. :

C08L101/12 (2006.01)

C08L39/00 (2006.01)

C08L41/00 (2006.01)

C08L79/02 (2006.01)

C08L27/12 (2006.01)

H01L27/28 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21 美國 12/643,556

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：許奇翔 HSU, CHE-HSIUNG (US)；洛伊 羅夫 伯查得 LLOYD, RALPH BIRCHARD (US)；費尼摩爾 亞當 FENNIMORE, ADAM (US)；郝瓦德 麥可 亨利 二世 HOWARD, MICHAEL HENRY JR. (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 69 頁

(54)名稱

導電聚合物組成物

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS

(57)摘要

本發明係涉及導電組成物及其在電子裝置中的用途。該組成物包括(1)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物；或(2)(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)至少一高度氟化之酸聚合物。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於包含導電聚合物之組成物及其在電子裝置中之用途。

【先前技術】

電子裝置定義為一包括一活性層之產品類型。有機電子裝置具有至少一有機活性層。此類裝置將電能轉換為輻射如發光二極體、透過電子程序偵測信號、將輻射轉換為電能如光伏打電池或者包括一或多之有機半導體層。

有機發光二極體(OLED)係一有機電子裝置，其包括能夠電致發光的有機層。包含導電聚合物的有機發光二極體(OLED)可具有下列組態：

陽極/緩衝層/電致發光材料/陰極

並且在該些電極間具有額外之層。該陽極通常為具有注入電子至該EL材料之能力的任何材料，像是如銦/錫氧化物(ITO)。可將該陽極選擇性地支撐在一玻璃或塑膠基板上。EL材料包括螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物與上述物質之混合物。該陰極通常為具有注入電子至該EL材料之能力的任何材料(像是如Ca或Ba)。具有低導電度範圍在 10^{-3} 至 10^{-7} S/cm的導電聚合物一般用作為該緩衝層，並直接接觸一導電陰極如ITO。

對用於電子裝置之改良材料仍持續有需求。

【發明內容】

本發明提供一包含以下(1)或(2)其中之一的組成物：

- (1)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物；或者
- (2)(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸；以及
 - (b)至少一高度氟化之酸聚合物。

本發明亦提供一包含以下(1)或(2)其中之一的液體組成物：

- (1)(a)至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜至少一高度氟化之酸聚合物；以及
 - (b)一氣化之液體介質；或者
- (2)(a)至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸；
 - (b)至少一高度氟化之酸聚合物；以及
 - (c)一氣化之液體介質。

本發明亦提供一電子裝置，其具有至少一包含該上述組成物之活性層。

【實施方式】

本文中描述許多態樣與實施例且僅為示意性而非限制性。在閱讀本說明書後，熟習該技術者將瞭解在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

根據下述之詳細說明與申請專利範圍，易使該等實施例中之一或多個實施例的其他特徵及益處更加彰顯。詳細說明首先提出術語的定義與闡明，接著說明該氣化之導電聚合物、該高度氟化之酸聚合物、該導電組成物、電子裝

置，最後提出實例。

1.術語的定義和闡明

在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

術語「酸聚合物」指一具有酸性基團的聚合物。

術語「酸性基團」指一能夠離子化以提供一氫離子予一布氏鹼的基團。

術語「導體」及其變型意指一具有一電性質之層材料、構件或結構，所以電流流過此層材料、構件或結構時不會有顯著的電位下降。此術語意欲包括半導體。在某些實施例中，一導體會形成一導電度至少為 10^{-7} S/cm之層。

術語「氘化」係意指至少一氫經氘所置換。該氘存在為自然豐度之至少100倍。化合物X的一「氘化類似物」與化合物X具有相同的結構，但是具有至少一置換H的D。一Y%經氘化的材料具有Y%的氫經氘所置換。

術語「經摻雜」當指稱一導電聚合物時，其意指該導電聚合物具有一聚合性相對離子，以平衡該導電聚合物上的電荷。

術語「經摻雜之導電聚合物」係意指該導電聚合物及與該導電聚合物有關的該聚合性相對離子。

術語「導電」當指稱一材料時，係意指一內在或本質上能夠導電的材料，而不需要額外添加碳黑或導電金屬粒子。

術語「電活性」當指稱一層或材料時，係意指一呈現電

子或電輻射性質的層或材料。在一電子裝置中，一電活性材料電性上有助於該裝置的操作。電活性材料之實例包括但不限於傳導、注入、傳輸或阻斷電荷之材料(其中該電荷可以是電子或電洞)，或者在接收輻射時會發出輻射或呈現電子-電洞對之濃度變化的材料。非活性材料之實例包括但不限於平坦化材料、絕緣材料及環境障壁材料。

術語「電子傳輸」當指稱一層、材料、構件或結構時，意指此一層、材料、構件或結構促進或有利於負電荷遷移通過此一層、材料、構件或結構，而至另一層、材料、構件或結構。

術語「完全氟化」及「全氟化」可互換使用，並且係指一化合物中與碳鍵結的所有可用氫皆經氟所置換。

術語「高度氟化」指一化合物中，至少90%與碳鍵結的氫可經氟所置換。

術語「電洞注入層」或「電洞注入材料」係意指在可在一有機電子裝置中具有一種或以上之功能的導電或半導電層或材料，該等功能包括但不限於平坦化底下之層、電荷傳輸與/或電荷注入性質、清除雜質如氧或金屬離子，以及其他有利於或改善有機電子裝置之性能的態樣。

術語「電洞傳輸」當指稱一層、材料、構件或結構時，意指此層、材料、構件或結構有利於正電荷遷移通過該層、材料、構件或結構之厚度，並且具有相對效率及低電荷損失。

術語「層」可與術語「膜」交換使用，其指一覆蓋一所

欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一整個裝置一樣大或與一特定功能區域(例如，實際視覺顯示)一樣小，或者與一單次像素一樣小。除有另行指示，上述層及上述膜可由任何傳統沉積技術形成，包括氣相沉積、液相沉積(連續式及不連續式技術)及熱轉移。

術語「有機電子裝置」係意指一包括一或多之有機層或材料的裝置。

術語「聚合物」意指一具有至少一重複單體單元的材料。該術語包括僅具有一種類型或物種之單體單元的同元聚合物，或者具有兩種或以上之不同單體單元的共聚合物，包括由不同物種之單體單元所形成之共聚合物。

雖然發光材料亦可具有某些電荷輸送性質，但術語「電洞傳輸」與「電子傳輸」不意欲包括主要功能為發光之層、材料、構件或結構。

如本文中所用者，術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋一非排他性的包括。例如，含有一元件清單的一製程、方法、製品或裝置不必然僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或裝置所固有的其他元件。此外，除非另有明確相反陳述，否則「或」指一包含性的「或」，而不是指一排他性的「或」。例如，一A或B之情況係為下述任一所滿足：A是真(或存在的)且B是偽(或不存在的)，A是偽(或不存在的)且B是真(或存在的)，以及A和B都是真(或存在的)。

又，使用「一」(a or an)來描述本文中所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提供一般性的意義。除非很明顯地另指他意，這種描述應被理解為包括一或至少一，並且該單數也同時包括複數。

對應於元素週期表中之欄的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition (2000-2001) 中所載之「新符號(New Notation)」規範。

除非另有定義，本文所用之所有技術與科學術語均與本發明所屬技術領域具有一般知識者所通常理解的意義相同。在式中，字母Q、R、T、W、X、Y與Z用以代表文中所定義的原子或基團。所有其它的字母代表現有的原子符號。對應於元素週期表中之欄的族編號使用如於 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition (2000) 中所載之「新符號(New Notation)」規範。

在本文未描述之範圍內，許多關於特定材料、加工行為(processing act)及電路的細節係習知的，且可在有機發光二極體顯示器、光源、光偵測器、光伏打及半導性構件技術領域的教科書及其他資料中找到。

2. 氣化之導電聚合物

該氣化之導電聚合物具有至少一D。所謂「氣化之導電聚合物」，其意謂該導電聚合物本身(不包括相關的聚合性酸)係氣化。在某些實施例中，該導電聚合物係至少10%經氣化。此意謂至少10%的H經D所置換。在某些實施例中，該化合物係至少20%經氣化；在某些實施例中，至少30%

經氣化；在某些實施例中，至少 40% 經氣化；在某些實施例中，至少 50% 經氣化；在某些實施例中，至少 60% 經氣化；在某些實施例中，至少 70% 經氣化；在某些實施例中，至少 80% 經氣化；在某些實施例中，至少 90% 經氣化。在某些實施例中，該導電聚合物為 100% 經氣化。

任何氣化之導電聚合物可用於此新的組成物。在某些實施例中，該氣化之導電聚合物會形成一膜，該膜之導電度為大於 10^{-7} S/cm。

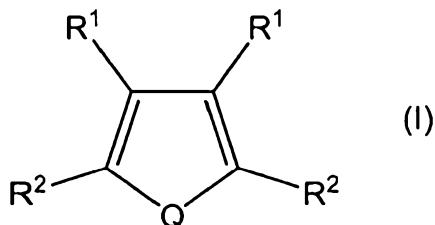
該適用於此新組成物之氣化導電聚合物係由至少一種單體所製成，該單體在單獨聚合時會形成一導電同元聚合物。本文中稱此類單體為「導電先質單體」。在單獨聚合時會形成一不導電同元聚合物的單體，係稱為「非導電先質單體」。該氣化之導電聚合物可為一同元聚合物或一共聚合物。該適用於此新組成物之氣化導電共聚合物可由兩種或以上之導電先質單體所製成，或者由一種或以上之導電先質單體與一種或以上之非導電先質單體的組合所製成。

該氣化之導電聚合物可由氣化之導電先質單體所製成。或者，該氣化之導電聚合物可由非氣化導電先質單體所製成，接著在聚合後經氣化。

在某些實施例中，該氣化之導電聚合物係由至少一先質單體所製成，該先質單體係選自噻吩、硒吩、碲吩、吡咯、苯胺、4-胺基-吲哚、7-胺基-吲哚、多環芳族以及上述物質之氣化類似物。由這些單體所製成的聚合物在本文

中分別稱為聚噻吩、聚(硒吩)、聚(碲吩)、聚吡咯、聚苯胺、聚(4-胺基-吲哚)、聚(7-胺基-吲哚)與多環芳族聚合物。術語「多環芳族」係指具有一或多之芳環的化合物。可藉由一或多之鍵結來接合該些環，或者可將該些環可稠合在一起。術語「芳環」意欲包括雜芳環。一「多環雜芳族」化合物具有至少一雜芳環。在某些實施例中，該多環芳族聚合物為聚(噻吩并噻吩)(poly(thienothiophenes))。

在某些實施例中，預料可用於形成該氣化之導電聚合物的單體包含下式I：



其中：

Q 係選自由S、Se與Te所組成之群組；

R^1 係經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自氫、氘、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醯胺磺酸鹽、醯磺酸鹽、酯磺酸鹽與胺甲酸乙酯；或者兩個 R^1 基團可一起形成一伸烷基或伸烯基鍵，其完成—3、4、5、6

或 7 葉芳環或脂環，該環可選擇性地包括一或多個之二價氮、硒、碲、硫或氧原子；以及 R^2 為 H 或 D。

如本文中所用者，術語「烷基」係指一衍生自脂族烴的基團，且包括未經取代或經取代的直鏈、支鏈及環狀基團。術語「雜烷基」係意指一烷基基團，其中在該烷基基團內的一或多個之碳原子已經另一原子置換，如氮、氧、硫及類似者。術語「伸烷基」指一具有兩個鍵結點的烷基基團。

如本文中所用者，術語「烯基」指一衍生自具有至少一碳-碳雙鍵之脂族烴的基團，且包括未經取代或經取代的直鏈、支鏈及環狀基團。術語「雜烯基」係意指一烯基基團，其中在該烯基基團內的一或多個碳原子已經另一原子置換，如氮、氧、硫及類似者。術語「伸烯基」指一具有兩個鍵結點的烯基基團。

如本文中所用者，下列用於取代基基團之術語係指以下所給出之式：

「醇」	$-R^3-OH$
「醯胺基」	$-R^3-C(O)N(R^6)R^6$
「醯胺磺酸鹽」	$-R^3-C(O)N(R^6)R^4-SO_3Z$
「苄基」	$-CH_2-C_6H_5$
「羧酸鹽」	$-R^3-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-C(O)-Z$
「醚」	$-R^3-(O-R^5)p-O-R^5$
「醚羧酸鹽」	$-R^3-O-R^4-C(O)O-Z$ 或 $-R^3-O-R^4-O-C(O)-Z$
「醚磺酸鹽」	$-R^3-O-R^4-SO_3Z$
「酯磺酸鹽」	$-R^3-O-C(O)-R^4-SO_3Z$
「磺醯亞胺」	$-R^3-SO_2-NH-SO_2-R^5$
「胺甲酸乙酯」	$-R^3-O-C(O)-N(R^6)_2$

其中所有「R」基團在每次出現時為相同或不同並且：

R^3 為一單鍵或一伸烷基基團 R^4 為一伸烷基基團 R^5 為一烷基基團

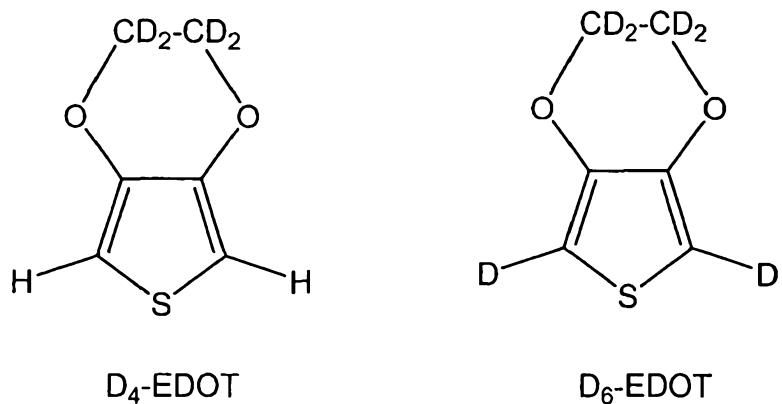
R^6 為氫、氘或一烷基基團

p為0或-1至20的整數

Z為H、D、鹼金屬、鹼土金屬、 $N(R^5)_4$ 或 R^5 在上述任何基團中，一或多個之H可經D所置換。上述任何基團可進一步為未經取代或經取代，並且任何基團可藉由F取代一或多個之氫，包括全氟化基團。在某些實施例中，該烷基與伸烷基基團具有1-20個碳原子。在某些實施例中，該烷基與伸烷基基團係為經氘化。

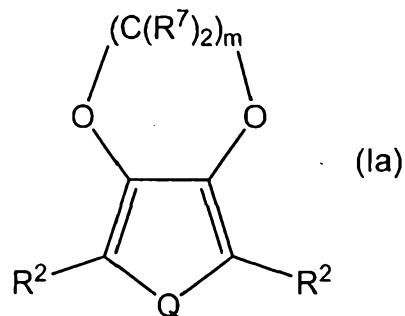
在某些實施例中，於該單體內，兩個 R^1 一起形成-W-(CY¹Y²)_tT₁-W-，其中m為2或3，W為O、S、Se、PO、NR⁶，Y¹在每次出現時為相同或不同並且為氫、氘或氟，以及Y²在每次出現時為相同或不同，並且係選自氫、氘、鹵素、烷基、醇、醯胺磺酸鹽、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醚磺酸鹽、酯磺酸鹽與胺甲酸乙酯，其中該些Y基團可部分或全部氘化或部分或全部氟化。在某些實施例中，所有Y皆為氫或氘。

在某些實施例中，該導電先質單體為3,4-伸乙二氧噻吩(3,4-ethylenedioxothiophene,「EDOT」)。在某些實施例中，該導電先質單體為D₄-EDOT或D₆-EDOT，如下所示。



由這些材料所製得的聚合物分別縮寫為聚($D_4\text{-EDOT}$)與聚($D_6\text{-EDOT}$)。

在某些實施例中，該單體具有式I(a)：



其中：

Q 係選自由 S 、 Se 與 Te 所組成之群組；

R^2 為 H 或 D ；

R^7 在每次出現時為相同或不同，並且係選自氫、氘、烷基、雜烷基、烯基、雜烯基、醇、醯胺礦酸鹽、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醚礦酸鹽、酯礦酸鹽與胺甲酸乙酯，但前提是至少一 R^7 非為氫，並且 m 為 2或 3。

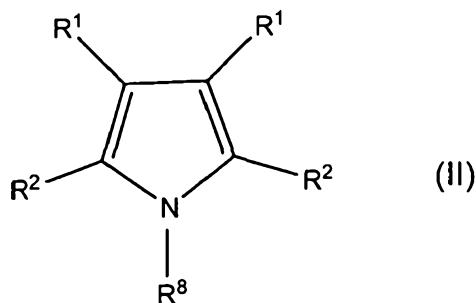
在式I(a)的某些實施例中， m 為二，一 R^7 為一具有多於5個碳原子的烷基基團，並且所有其他 R^7 為氫或氘。在式I(a)的某些實施例中，至少一 R^7 基團為氟化。在某些實施

例中，至少一 R^7 基團具有至少一氟取代基。在某些實施例中，該 R^7 基團為完全氟化。

在式 I(a)的某些實施例中，在單體之稠合脂環上的該 R^7 取代基為該單體提供了改善的水溶性，並且有利於在該氟化酸聚合物存在下進行聚合。

在式 I(a)的某些實施例中， m 為 2，一 R^7 為磺酸-伸丙基-醚-亞甲基 (ulfonic acid-propylene-ether-methylene)，並且所有其他 R^7 為氫或氘。在某些實施例中， m 為 2，一 R^7 為丙基-醚-伸乙基，並且所有其他 R^7 為氫或氘。在某些實施例中， m 為 2，一 R^7 為甲氧基，並且所有其他 R^7 為氫或氘。在某些實施例中，一 R^7 為磺酸二氟亞甲基酯亞甲基 (-CH₂-O-C(O)-CF₂-SO₃H)，並且所有其他 R^7 為氫或氘。

在某些實施例中，預料可用於在該新複合分散液中形成該導電聚合物的吡咯單體包含下列式 II。



在式 II 中：

R^1 經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自由氫、氘、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯

基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羧基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醯胺磺酸鹽、醯羧酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氣化類似物所組成之群組；或者兩個R¹基團可一起形成一伸烷基或伸烯基鏈，其完成一3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可選擇性地包括一或多個之二價氮、硫、硒、碲或氧原子；

R²係經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自由氫與氘所組成之群組；以及

R⁸係經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自氫、氘、烷基、烯基、芳基、烷醯基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、氨基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醯羧酸鹽、醯磺酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氣化類似物。

在某些實施例中，R¹在每次出現時為相同或不同，並且係獨立選自氫、氘、烷基、烯基、烷氨基、環烷基、環烯基、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醯胺磺酸鹽、醯羧酸鹽、醯磺酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯、環氧基、矽烷、矽氧烷以及經一或多之下列取代基所取代的烷基，包括磺酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷或矽氧烷部分(moieties)。上述任何基團可為經

氣化。

在某些實施例中， R^8 係選自氫、烷基以及經一或多之下列取代基所取代的烷基，包括礦酸、羧酸、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、氟基、羥基、環氧基、矽烷或矽氧烷部分。

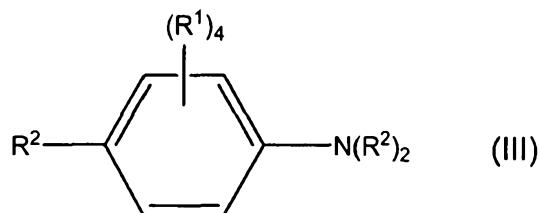
在某些實施例中，該吡咯單體為未經取代並且 R^1 、 R^2 與 R^8 為氫。未經取代之非氣化吡咯在本文中係縮寫為「Py」。在某些實施例中， R^1 、 R^2 與 R^8 為氘。該完全氣化之吡咯單體係縮寫為「 D_5 -Py」。由此單體所製成之聚合物係縮寫為「聚(D_5 -Py)」。

在式II的某些實施例中，兩個 R^1 一起形成一6或7員脂環，其進一步經一基團所取代，該基團係選自烷基、雜烷基、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醚礦酸鹽、酯礦酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氣化類似物。這些基團可改善該單體與所得聚合物之溶解性。在某些實施例中，兩個 R^1 一起形成一6或7員脂環，其進一步經一烷基基團所取代。在某些實施例中，兩個 R^1 一起形成一6或7員脂環，其進一步經一具有至少一碳原子的烷基基團所取代。

在某些實施例中，兩個 R^1 一起形成 $-O-(CY_2)_m-O-$ ，其中 m 為2或3，且 Y 在每次出現時為相同或不同並且選自氫、氘、烷基、醇、苄基、羧酸鹽、醯胺礦酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醚礦酸鹽、酯礦酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氣化類似物。在某些實施例中，至少一 Y 基團為氘。在某些實施例中，至少一 Y 基團為一藉由F取代至少一氫的取代基。

在某些實施例中，至少一Y基團為全氟化。

在某些實施例中，預料可用於在該新複合分散液中形成該導電聚合物的苯胺單體包含下式III。

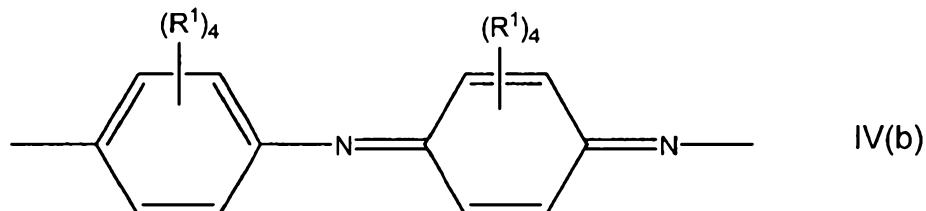
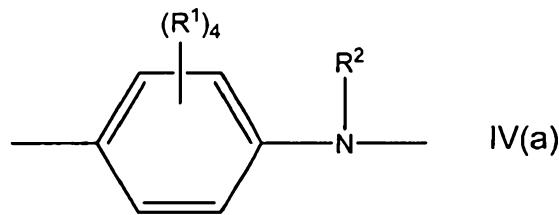


其中：

R^1 經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自由氫、氘、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醯胺磺酸鹽、醚磺酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氟化類似物所組成之群組；或者兩個 R^1 基團可一起形成一伸烷基或伸烯基鏈，其完成一3、4、5、6或7員芳環或脂環，該環可選擇性地包括一或多個之二價氮、硫或氧原子；以及

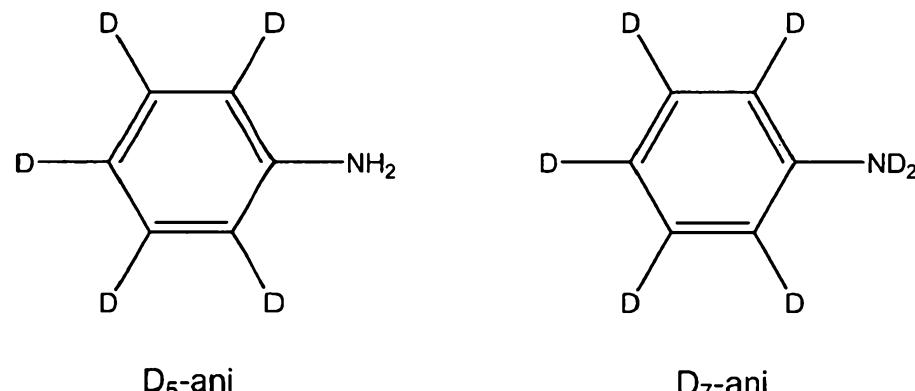
R^2 經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自由氫與氘所組成之群組。

在聚合時，該苯胺單體單元具有以下所示之式IV(a)或式IV(b)，或者兩式之一組合。



其中 R^1 與 R^2 定義如上。

在式 III 的某些實施例中，該苯胺單體為未經取代且 R^1 與 R^2 為 H 或 D。該非氘化之未經取代苯胺單體在本文中係縮寫為「ani」。在某些實施例中，該單體為 $D_5\text{-ani}$ 或 $D_7\text{-ani}$ ，如下所示。

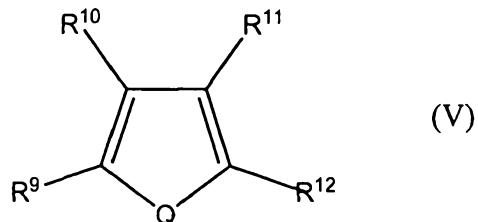


由這些單體製成之聚合物分別縮寫為聚($D_5\text{-ani}$)與聚($D_7\text{-ani}$)。

在式 III 的某些實施例中，至少一 R^1 基團為氟化。在某些實施例中，至少一 R^1 為全氟化。

在某些實施例中，預料可用於在該新複合分散液中形成該氟化之導電聚合物的稠合多環雜芳族單體具有兩個或以

上之稠合芳環，其中至少一為雜芳族。在某些實施例中，該稠合多環雜芳族單體具有式 V：



其中：

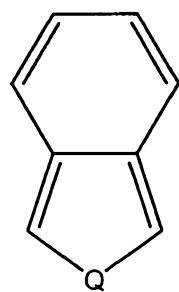
Q 為 S、Se、Te 或 NR^6 ；

R^6 為氫、氘或烷基；

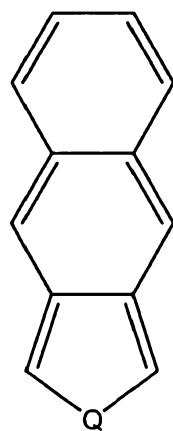
R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 與 R^{12} 係經獨立選擇因此在每次出現時為相同或不同，並且係選自氫、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞礦醯基、烷氧烷基、烷礦醯基、芳硫基、芳亞礦醯基、烷氧羰基、芳礦醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹼素、硝基、腈、氰基、羥基、環氨基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醯胺礦酸鹽、醚礦酸鹽、酯礦酸鹽與胺甲酸乙酯；以及

R^9 與 R^{10} 、 R^{10} 與 R^{11} 以及 R^{11} 與 R^{12} 中之至少一對一起形成一伸烯基鏈，其完成一5或6員芳環，該環可選擇性地包括一或多個之二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

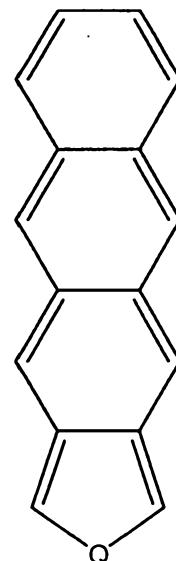
在某些實施例中，該稠合多環雜芳族單體具有一式其係選自由 V(a)、V(b)、V(c)、V(d)、V(e)、V(f)、V(g)、V(h)、V(i)、V(j)與V(k)所組成之群組：



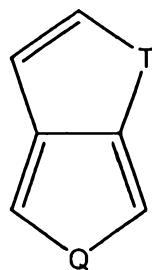
(Vb)



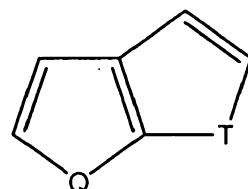
(Va)



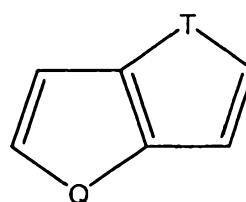
(Vc)



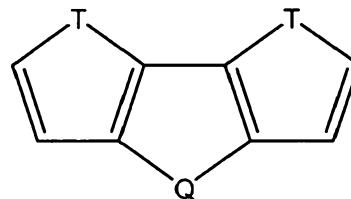
(Vd)



(Ve)



(Vf)



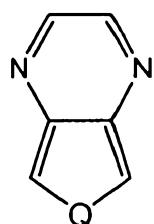
(Vg)



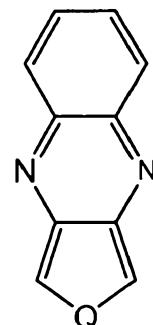
(Vh)



(Vi)



(Vj)



(Vk)

其中：

Q為S、Se、Te、NH或ND；以及

T在每次出現時為相同或不同且係選自

S、NR⁶、O、SiR⁶₂、Se、Te與PR⁶；Y為N；

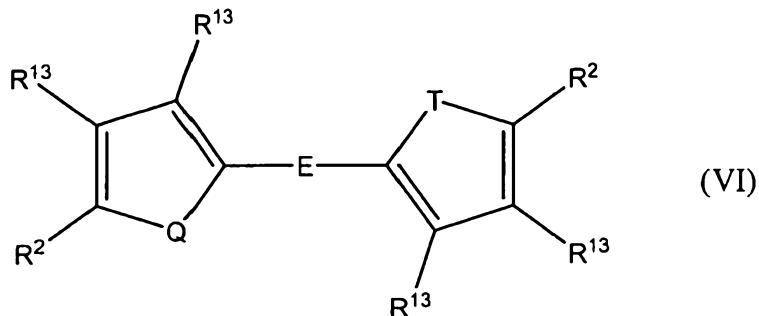
R⁶為H、D或烷基；以及

至少有一氣。

該稠合多環雜芳族單體可進一步經基團所取代，該基團係選自烷基、雜烷基、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醚磺酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氣化類似物。在某些實施例中，該取代基基團為完全氣化。在某些實施例中，該取代基基團為氟化。在某些實施例中，該取代基基團為完全氟化。

在某些實施例中，該稠合多環雜芳族單體為一氣化之噻吩并(噻吩)。此類化合物之非氣化類似物已於如Macromolecules, 34, 5746-5747 (2001)；與Macromolecules, 35, 72817286 (2002)中論及。在某些實施例中，該噻吩并(噻吩)係選自噻吩并(2,3-b)噻吩、噻吩并(3,2-b)噻吩與噻吩并(3,4-b)噻吩，各可具有1-4個氣原子。在某些實施例中，該噻吩并(噻吩)單體係進一步經至少一基團所取代，該基團係選自烷基、雜烷基、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醚磺酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氣化類似物。在某些實施例中，該取代基基團為完全氣化。在某些實施例中，該取代基基團為氟化。在某些實施例中，該取代基基團為完全氟化。

在某些實施例中，預料可用於在該新複合分散液中形成該聚合物的多環雜芳族單體包含式VI：



其中：

Q 為 S、Se、Te 或 NR^6 ；

T 經選自 S、 NR^6 、O、 SiR^6_2 、Se、Te 與 PR^6 ；

E 經選自伸烯基、伸芳基與雜伸芳基；

R^2 為氫或氘；

R^6 為氫、氘或烷基；

R^{13} 在每次出現時為相同或不同，並且經選自由氫、氘、烷基、烯基、烷氧基、烷醯基、烷硫基、芳氧基、烷硫烷基、烷芳基、芳烷基、胺基、烷胺基、二烷胺基、芳基、烷亞磺醯基、烷氧烷基、烷磺醯基、芳硫基、芳亞磺醯基、烷氧羰基、芳磺醯基、丙烯酸、磷酸、膦酸、鹵素、硝基、腈、氰基、羥基、環氧基、矽烷、矽氧烷、醇、苄基、羧酸鹽、醚、醚羧酸鹽、醯胺磺酸鹽、醚磺酸鹽、酯磺酸鹽、胺甲酸乙酯與上述物質的氘化類似物；或者兩個 R^{13} 基團可一起形成一伸烷基或伸烯基鏈，其完成 3、4、5、6 或 7 員芳環或脂環，該環可選擇性地包

括一或多個之二價氮、硫、硒、碲或氧原子。

在某些實施例中，該導電聚合物為一先質單體與至少一第二單體之共聚合物。

可使用任何種類之第二單體，只要其不會對該共聚合物之所欲性質產生不利影響。在某些實施例中，該第二單體包含不超過50%的該聚合物，此比例係基於單體單元之總數。在某些實施例中，該第二單體包含不超過30%，此比例係基於單體單元之總數。在某些實施例中，該第二單體包含不超過10%，此比例係基於單體單元之總數。

第二單體之示例性種類包括但不限於烯基、炔基、伸芳基、雜伸芳基與上述物質的氣化類似物。第二單體之實例包括但不限於茀、噁二唑(oxadiazole)、噻二唑、苯并噻二唑、伸苯伸乙烯基(phenylenevinylene)、伸苯伸乙炔基(phenyleneethynylene)、吡啶、二阱(diazines)、三阱(triazines)與上述物質之氣化類似物，以上所有皆可進一步經取代。

在某些實施例中，係藉由先形成一中間體先質單體而製成該共聚合物，該中間體先質單體具有結構A-B-C，其中A與C代表可為相同或不同之先質單體，而B代表一第二單體。可使用標準的有機合成技術製備該A-B-C中間體先質單體，該等有機合成技術例如Yamamoto、Stille、Grignard metathesis、Suzuki及Negishi耦合法。而後藉由單獨氧化聚合該中間體先質單體，或者與一或多之額外先質單體氧化聚合而形成該共聚合物。

在某些實施例中，該導電聚合物係選自由一氣化聚噻吩、一氣化聚苯胺、一氣化聚吡咯、一氣化聚合性稠合多環雜芳族、一氣化聚(胺基吲哚)、一上述物質之共聚合物以及上述物質之組合所組成之群組。

在某些實施例中，該導電聚合物係選自由聚(D_6 -EDOT)、聚(D_5 -Py)、聚(D_7 -ani)、聚(全氣-4-胺基吲哚)(poly(perdeutero-4-aminoindole))、聚(全氣-7-胺基吲哚)、聚(全氣-噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚(全氣-噻吩并(3,2-b)噻吩)與聚(全氣-噻吩并(3,4-b)噻吩)。

3.高度氟化之酸聚合物

該高度氟化之酸聚合物(「HFAP」)可為任何高度氟化且具酸性基團之聚合物。該酸性基團供應一可離子化之質子(H^+)或氘核(D^+)。在某些實施例中，該酸性基團之 pK_a 小於3。在某些實施例中，該酸性基團之 pK_a 小於0。在某些實施例中，該酸性基團之 pK_a 小於-5。該酸性基團可直接連接於該聚合物之主鏈，或連接於該聚合物主鏈上之側鏈。酸性基團的實例包括但不限於羧酸基團、磺酸基團、磺醯亞胺基團、磷酸基團、膦酸基團及上述物質之組合。這些酸性基團可為全部相同，或者該聚合物可具有多於一種的酸性基團。在某些實施例中，該酸性基團係選自由磺酸基團、磺醯亞胺基團及上述物質之組合所組成之群組。

在某些實施例中，該HFAP為一具有酸性氘核之氘化酸(deutero-acid)。

在某些實施例中，該HFAP係至少95%經氟化；在某些實

施例中，為完全氟化。在某些實施例中，當該HFAP為未完全氟化時，該些非氟化之位點係氟化而無氫存在。在某些實施例中，該HFAP為完全氟化並且為一具有酸性氟核之氟化酸。

在某些實施例中，該HFAP為具水溶性。在某些實施例中，該HFAP可分散於水中。在某些實施例中，該HFAP為具有機溶劑可濕性。術語「具有機溶劑可濕性」係指一材料在形成為一膜時，該膜與有機溶劑形成之接觸角不大於60°C。在某些實施例中，可濕性材料形成苯己烷(phenylhexane)可濕的膜並且其接觸角不大於55°。測量接觸角之方法係為熟知技術。在某些實施例中，該可濕性材料可由一聚合性酸所製成，該酸本身非具可濕性，但與選擇性的添加劑結合可使其具可濕性。

合適的聚合性主鏈實例包括但不限於聚烯烴、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚芳醯胺、聚丙烯醯胺、聚苯乙烯、上述物質之共聚合物或上述物質之氟化類似物，以上所有皆為高度氟化；在某些實施例中，為完全氟化。

在一實施例中，該酸性基團為磺酸基團或磺醯亞胺基團。一磺醯亞胺基團具有式：



其中R為一烷基基團。一氟化-磺醯亞胺基團具有式：



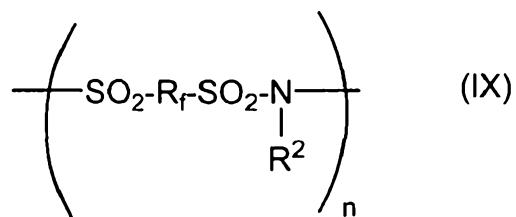
其中R為一烷基基團。

在一實施例中，該酸性基團係位於一氟化側鏈上。在某些實施例中，該氟化側鏈係選自烷基基團、烷氧基基團、胺基基團、乙醚基團及上述物質之組合，以上所有皆完全氟化。

在一實施例中，該HFAP具有一高度氟化之烯烴主鏈，並具有側支(pendant)的高度氟化之烷基磺酸鹽、高度氟化之醚磺酸鹽、高度氟化之酯磺酸鹽或高度氟化之醚磺醯亞胺基團。在一實施例中，該HFAP為一具有全氟-醚-磺酸側鏈之全氟烯烴。在一實施例中，該聚合物為1,1-二氟乙烯及2-(1,1-二氟-2-(三氟甲基)烯丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸的共聚合物。在一實施例中，該聚合物為乙烯及2-(2-(1,2,2-三氟乙烯氧基)-1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-1,1,2,2-四氟乙烷磺酸的共聚合物。這些共聚合物可製成為對應之磺醯氟聚合物，而後可轉化成磺酸形式。

在一實施例中，該HFAP為一氟化與部分磺化之聚(伸芳基醚砜)(poly(arylene ether sulfone))的同元聚合物或共聚合物。該共聚合物可為一團聯共聚合物(block copolymer)。

在一實施例中，該HFAP為一磺醯亞胺聚合物，其具有式IX：



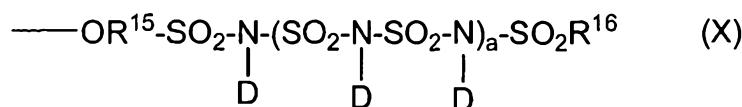
其中：

R^2 為 H 或 D；

R_f 係選自高度氟化之伸烷基、高度氟化之雜伸烷基、高度氟化之伸芳基與高度氟化之雜伸芳基，其可為經一或多個之醚氧所取代；以及
 n 至少為 4。

在式 IX 的一實施例中， R_f 為一全氟烷基基團。在一實施例中， R_f 為一全氟丁基基團。在一實施例中， R_f 含有醚氧。在一實施例中， n 為大於 10。

在一實施例中，該 HFAP 包含一高度氟化之聚合物主鏈與一側鏈，該側鏈具有式 X：



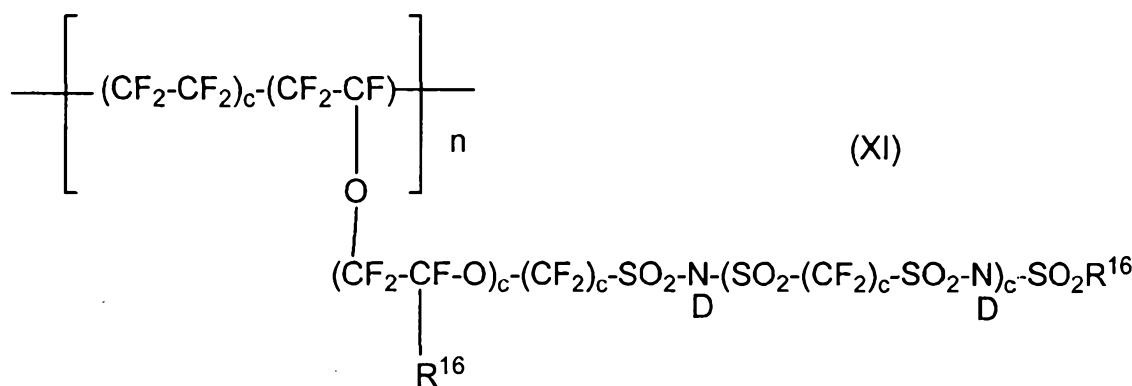
其中：

R^{15} 為一高度氟化之伸烷基基團或一高度氟化之雜伸烷基基團；

R^{16} 為一高度氟化之烷基或一高度氟化之芳基基團；
 以及

a 為 0 或 1 至 4 的整數。

在一實施例中，該 HFAP 具有式 XI：



其中：

R^{16} 為一高度氟化之烷基或一高度氟化之芳基基團；

c 獨立為0或一1至3的整數；並且

n 至少為4。

該HFAPs之非氟化類似物的合成已描述於如A. Feiring et al., J. Fluorine Chemistry 2000, 105, 129-135；A. Feiring et al., Macromolecules 2000, 33, 9262-9271；D. D. D. Desmarteau Fluorine Chem. 1995, 72, 203-208；A. J. Appleby et al., J. Electrochem. Soc. 1993, 140(1), 109-111；以及Desmarteau之美國專利第5,463,005號中。

在一實施例中，該HFAP亦包含一重複單元，該重複單元係衍生自至少一高度氟化之乙烯化不飽和(ethylenically unsaturated)化合物。該全氟烯烴包含2至20個碳原子。代表性之全氟烯烴包括但不限於四氟乙烯、六氟丙烯、全氟-(2,2-二甲基-1,3-二噁唑)(perfluoro-(2,2-dimethyl-1,3-dioxole))、全氟-(2-亞甲基-4-甲基-1,3-二噁)c)(perfluoro-(2-methylene-4-methyl-1,3-dioxolane))、 $CF_2=CFO(CF_2)_tCF=CF_2$ ，其中t為1或2，並且 $R_f''OCF=CF_2$ ，其中 R_f'' 為一具有1至約10個碳原子的飽和全氟烷基基團。在一實施例中，該共聚單體為四氟乙烯。

在一實施例中，該HFAP為一膠體形成之聚合性酸。如本文中所用者，術語「膠體形成」係指不溶於水之材料，並且在分散至一水性介質時會形成膠體。該膠體形成聚合性酸通常具有分子量範圍為約10,000至約4,000,000。在一

實施例中，該聚合性酸具有分子量為約 100,000 至 約 2,000,000。膠體粒徑範圍通常在 2 奈米 (nm) 至 約 140 nm。在一實施例中，該膠體的粒徑為 2 nm 至 約 30 nm。可使用任何具有酸性質子的高度氟化膠體形成聚合性材料。上文所述之某些聚合物可形成為非酸性形式，例如鹽、酯或礦鹽氟。該等聚合物可轉化為用以製備導電組成物之酸形式，如下所述。

在某些實施例中，HFAP 包括一高度氟化之碳主鏈及側鏈，其由下式表示： $-(O-CF_2CFR_f^3)_a-O-CF_2CFR_f^4SO_3E^5$ 其中 R_f^3 與 R_f^4 係獨立選自 F、Cl 或一高度氟化之具有 1 至 10 個碳原子的烷基基團， $a=0$ 、1 或 2，以及 E^5 。在某些情況下， E^5 可為一陽離子如 Li、Na 或 K，並且可轉化為該酸形式。

在某些實施例中，該 HFAP 可為揭示於美國專利第 3,282,875 號與美國專利第 4,358,545 與 4,940,525 號中之聚合物。在某些實施例中，該 HFAP 包含一全氟碳主鏈以及側鏈，其由式 $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3E^5$ 所表示其中 E^5 定義如上。此類 HFAP 係揭示於美國專利第 3,282,875 號並且可藉由下列程序而製成，包括共聚合四氟乙烯 (TFE) 與該全氟化之乙烯醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$ ，全氟 (3,6-二氧-4-甲基-7-辛烯礦鹽氟) (PDMOF)，接著藉由水解該礦鹽氟基團而轉化為礦酸鹽基團，並且進行必要的離子交換而將其轉化為所欲之離子形式。揭示於美國專利案第 4,358,545 號及第 4,940,525 號之該類聚合物的實例具有

側鏈- $O-CF_2CF_2SO_3E^5$ ，其中 E^5 係定義如上。此聚合物可藉由下列程序而製成，包括共聚合四氟乙烯(TFE)和全氟化之乙烯醚 $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$ ，全氟(3-氯-4-辛烯磺醯氟)(POPF)，接著藉由水解及進行進一步必要的離子交換。

一種市售可得的HFAP為水性Nafion®分散液，來自E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, DE)。

該氟化酸可由該質子性HFAP所製成，此係藉由分離該固體酸材料並在 D_2O 中於加溫加壓條件下進行。在某些實施例中，該固體HFAP係在 D_2O 中加熱至100至300°C間之溫度(於一密閉加壓容器中)。

4. 導電組成物

該新的導電組成物包含：

(1)一組成物，其包含一氟化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物；或者

(2)一組成物，其包含：

(a) 一氟化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸；以及

(b) 至少一高度氟化之酸聚合物。

在某些實施例中，一導電組成物包含(a)一氟化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，一導電組成物主要由(a)一氟化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物所構成。

在某些實施例中，一導電組成物包含一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，一導電組成物主要由一氣化之導電聚合物所構成，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。

在某些實施例中，一導電組成物包含：

(1)一液體組成物，其包含

(a) 至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜至少一高度氟化之酸聚合物；以及

(b) 一氣化之液體介質；或者

(2)一液體組成物，其包含

(a) 至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸；

(b) 至少一高度氟化之酸聚合物；以及

(c) 一氣化之液體介質。

在某些實施例中，一導電組成物包含一氣化之液體介質，於其中分散有(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，一導電組成物包含一D₂O，於其中分散有(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，一導電組成物主要由一氣化之液體介質所構成，於其中分散有(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，一導電組成物主要由一D₂O所構成，於其中分散有(a)一氣化之導

電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物所構成。

在某些實施例中，一導電組成物包含一氣化之液體介質，於其中分散有一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，一導電組成物包含一D₂O，於其中分散有一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該導電組成物主要由一氣化之液體介質所構成，於其中分散有一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該導電組成物主要由D₂O所構成，於其中分散有(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。

在某些實施例中，選擇性之添加劑係存在於該組成物中。可添加之材料類型的實例包括但不限於聚合物、染料、塗布助劑、有機及無機導電墨水和糊膠、電荷傳輸材料、交聯劑及上述物質之組合。該添加劑應為可溶於或分散於該氣化之液體介質中的材料並且可為簡單分子或聚合物。

a.摻雜一非氟化之聚合性酸的氣化之導電聚合物

任何能夠摻雜該導電聚合物的非氟化之聚合性酸皆可用以製成該新的複合分散液。在某些實施例中，該非氟化之聚合性酸為低於10%經氟化；在某些實施例中，為低於1%經氟化。在某些實施例中，該非氟化之聚合性酸不具有氟。在某些實施例中，該非氟化之聚合性酸為一氣化酸。

在某些實施例中，該非氟化之氟化酸係至少 10% 經氟化；在某些實施例中，至少 20% 經氟化；在某些實施例中，至少 30% 經氟化；在某些實施例中，至少 40% 經氟化；在某些實施例中，至少 50% 經氟化；在某些實施例中，至少 60% 經氟化；在某些實施例中，至少 70% 經氟化；在某些實施例中，至少 80% 經氟化；在某些實施例中，至少 90% 經氟化。在某些實施例中，該非氟化之氟化酸為 100% 經氟化。

酸性基團之實例包括但不限於羧酸基團、磺酸基團、磺醯亞胺基團、磷酸基團、膦酸基團、上述物質之氟化類似物與上述物質之組合。該些酸性團基可為全部相同，或者該聚合物可具有多於一種的酸性基團。

在一實施例中，該酸為一非氟化之聚合性磺酸。該些酸之某些非限定實例為聚(苯乙烯磺酸)(「PSSA」)、聚(全氟-苯乙烯磺酸)(「D₈-PSSA」)、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(「PAAMPSA」)、聚(全氟-2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(「D₁₃-PAAMPSA」)與上述物質之混合物。

非氟化之聚合性酸存在的量，通常會超過抵消該導電聚合物電荷所需的量。在某些實施例中，非氟化之聚合性酸的酸當量與導電聚合物之莫耳當量的比例範圍為 1-5。

該經摻雜之導電聚合物可藉由氧化聚合該先質單體而形成，此聚合係於該非氟化之聚合性酸(在 D₂O 中)存在下進行。此類單體之氧化聚合係為熟知技術。可使用氧化劑如過硫酸鈉或過硫酸鉀。在某些情況下，亦可使用一催化劑

如硫酸鐵。所得產物為該氣化之導電聚合物在D₂O中的分散液，該聚合物摻雜該非氟化之聚合性酸。

在某些實施例中，該經摻雜之導電聚合物係選自由摻雜D₈-PSSA之聚(D₆-EDOT)、摻雜D₈-PSSA之聚(D₅-Py)與摻雜D₁₃-PAAMPSA之D₇-Pani所組成之群組。這些導電聚合物係縮寫為聚(D₆-EDOT)/D₈-PSSA、聚(D₅-Py)/D₈-PSSA與Dy-Pani/D₁₃-PAAMPSA。

在以下討論中，該氣化之導電聚合物與HFAP皆以單數表示。然而，應理解所使用之上述其一或兩者可多於一個。

該導電組成物的製備係藉由先形成該氣化且經摻雜之導電聚合物，而後以任何順序添加該HFAP與選擇性之添加劑。HFAP之酸當量與非氟化摻雜酸之酸當量的比例至少為0.1，並且不大於4；在某些實施例中，不大於2。

該氣化且經摻雜之導電聚合物的形成通常藉由氧化聚合一氣化之先質單體，此聚合係在該非氟化之聚合性酸(在一氣化之液體介質中)存在下進行。該氣化之液體介質通常為D₂O或者D₂O與全氣化之有機溶劑的一混合物。許多這些材料皆為市售可得。

該HFAP可先溶於或分散於該氣化之液體介質中。此物而後可添加至該氣化之導電聚合物在一氣化之液體介質中的一分散液中。

當該選擇性之添加劑存在時，該添加劑可於任何時點添加。該添加劑可以溶液或分散液(在一氣化之液體介質中)

的形式添加，或者其可直接以固體的形式添加。

或者，可先形成該經摻雜之導電聚合物的非氣化類似物，接著再氣化該材料。在某些實施例中，一部分氣化之材料係經處理以增加氣化程度。氣化之方法係為熟知技術。氣化通常可藉由以氣化之溶劑(如d6-苯)處理該非氣化之化合物而達成，此係於一路易斯酸之H/D交換催化劑(如三氯化鋁或氯化乙基鋁)或者酸如CF₃COOD、DCl等存在下進行。氣化方法之實例可發現於 a) 「Efficient H/D Exchange Reactions of Alkyl-Substituted Benzene Derivatives by Means of the Pd/C-H₂-D₂O System」 Hiroyoshi Esaki, Fumiyo Aoki, Miho Umemura, Masatsugu Kato, Tomohiro Maegawa, Yasunari Monguchi, and Hironao Sajiki Chem. Eur. J. 2007, 13, 4052-4063； b) 「第5、6族金屬鹵化物催化的芳香族化合物氫氣交換反應」郭巧霞、申寶劍、郭海卿與高橋保，中國化學，2005，23，341-344 (「Aromatic H/D Exchange Reaction Catalyzed by Groups 5 and 6 Metal Chlorides」 GUO, Qiao-Xia, SHEN, Bao-Jian; GUO, Hai-Qing TAKAHASHI, Tamotsu *Chinese Journal of Chemistry*, 2005, 23, 341-344)； c) 「A novel deuterium effect on dual charge-transfer and ligand-field emission of the cis-dichlorobis(2,2'-bipyridine)iridium(III) ion」 Richard J. Watts, Shlomo Efrima, and Horia Metiu *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101 (10), 2742-2743； d) 「Efficient H-D Exchange of Aromatic Compounds in Near-Critical D₂O

Catalysed by a Polymer-Supported Sulphonic Acid」 Carmen Boix and Martyn Poliakoff Tetrahedron Letters 40 (1999) 4433-4436 ； e) US3849458; f) 「 Efficient C-H/C-D Exchange Reaction on the Alkyl Side Chain of Aromatic Compounds Using Heterogeneous Pd/C in D₂O」 Hironao Sajiki, Fumiyo Aoki, Hiroyoshi Esaki, Tomohiro Maegawa, and Kosaku Hirota *Org. Lett.*, 2004, 6 (9), 1485-1487。

在氣化該導電聚合物後，該HFAP與選擇性之添加劑係如上所述添加。

在某些實施例中，在添加該選擇性添加劑之前或之後提高pH。該pH可藉由以氣化之陽離子交換樹脂與/或鹼性樹脂處理而調整。在某些實施例中，該pH係藉由添加一D₂O鹼性溶液而調整。用於該鹼之陽離子可為但不限於鹼金屬、鹼土金屬、全氘-銨與全氘-烷基銨。在某些實施例中，鹼金屬優於鹼土金屬陽離子。

可使用任何液相沉積技術由上述組成物製成膜，包括連續或非連續技術。連續沉積技術包括但不限於旋轉塗布、凹版塗布、簾式塗布、浸漬塗布、狹縫模具式塗布、噴灑塗布與連續噴嘴塗布。非連續沉積技術包括但不限於噴墨印刷、凹版印刷及網版印刷。從而形成之膜為連續、平滑且相對透明。

b. 摻雜HFAP的氣化之導電聚合物

在某些實施例中，該摻雜HFAP的氣化之導電聚合物係藉由氧化聚合該氣化之先質單體而形成，此聚合係在該

HFAP(在一氣化之液體介質中)的存在下進行。在某些實施例中，該氣化之液體介質為D₂O。該非氣化之類似物材料的聚合已描述於公開之美國專利申請案第2004/0102577、2004/0127637與2005/0205860號中。所得產物為摻雜HFAP的該氣化之導電聚合物的一液體分散液。

在某些實施例中，該組成物係選自由摻雜全氣化之氣化酸聚合物的聚(D₄-EDOT)與聚(D₆-EDOT)、摻雜一全氣化之氣化酸聚合物的聚(D₅-Py)與摻雜一全氣化之氣化酸聚合物的D₇-Pani所組成之群組。在某些實施例中，該全氣化之氣化酸聚合物為一TFE(四氟乙烯)與PSEPVE(全氟-3,6-二氧-4-甲基-7-辛烯磺酸，其中該酸質子已交換為一氣核)之共聚合物。此材料係縮寫為「D-聚(TFE-PSEPVE)」。

或者，可先形成該經摻雜之導電聚合物的非氣化類似物，接著再氣化該材料。在某些實施例中，一部分氣化之材料係經處理以增加氣化程度。氣化之方法係為熟知技術，如上所述。

在某些實施例中，係提高該分散液之pH，如上所述。經摻雜之導電聚合物的分散液在形成時約為2的pH至中性pH下仍維持穩定。

在某些實施例中，該經摻雜之導電聚合物的分散液係摻合其他可溶或可分散於該氣化之液體介質的材料。該些添加劑係如上所述。

5. 電子裝置

可因具有包括本文中所述之氣化材料的一或多之層而受

益的有機電子裝置，包括但不限於(1)將電能轉換成輻射能之裝置(例如，一發光二極體、發光二極體顯示器、發光照明器具或二極體雷射)；(2)以電子方法偵測信號之裝置(例如，光偵測器、光導電池、光敏電阻器、光控開關、光電晶體、光電管、紅外線偵測器)；(3)將輻射能轉換成電能之裝置(如，光伏打裝置或太陽能電池)；以及(4)包括一或多之電子組件的裝置(例如，電晶體或二極體)，其中該(等)電子組件包括一或多之有機半導體層。本發明之化合物常可用之應用如氧氣敏感指示器及生物鑑定中的發光指示器(luminescent indicator)。

在一實施例中，一有機電子裝置包含至少一層，該層包含(a)至少一氣化之導電聚合物以及(b)至少一高度氟化之酸聚合物。

a. 第一示例性裝置

一特別有用之電晶體種類，即薄膜電晶體(「TFT」)，通常包括一閘極、一在閘極上之閘介電質、一鄰接該閘介電質之源極與汲極以及一鄰接該閘介電質與鄰接該源極與汲極的半導體層(請參見如 S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, John Wiley and Sons, page 492)。這些組件可以各種組態加以裝配。一有機薄膜電晶體(OTFT)之特徵在於具有一有機半導體層。有機半導體層材料如蒽(anthracence)、立體規則性聚噻吩(regioregular polythiophenes)，皆為該項技術領域中所熟知者。該氣化之導電聚合物組成物若導電度大於 10

S/cm，則在作為有機薄膜電晶體(「OTFT」)時特別有用。

在一實施例中，一OTFT包含：

一基板

一絕緣層；

一閘極；

一源極；

一汲極；以及

一有機半導體層；

其中至少一電極包含一氣化之導電聚合物，並且其中該絕緣層、該閘極、該半導體層、該源極與該汲極可以任何順序排列，但前提是該閘極與該半導體層兩者皆接觸該絕緣層，該源極與該汲極兩者皆接觸該半導體層並且該些電極彼此並未互相接觸。

在圖1A中示意說明一有機場效電晶體(OTFT)，其顯示此一裝置在「底部接觸模式」下活性層的相對位置。(在一OTFT之「底部接觸模式」中，先將該汲極與源極沉積於該閘介電質層上後，再將該活性有機半導體層沉積於該源機與汲極以及任何仍曝露之閘介電質層上。)一基板112係接觸於一閘極102與一絕緣層104，該源極106與汲極108則沉積於該絕緣層104頂部上。覆蓋於該源極與汲極上及其間者為一有機半導體層110，其包含一式2化合物。

圖1B為一OTFT之示意圖，其顯示此一裝置在頂部接觸模式下活性層的相對位置。(在「頂部接觸模式」中，一OTFT之汲極與源極係沉積於該活性有機半導體層之頂部

上。)

圖 1C 為一 OTFT 之示意圖，其顯示此一裝置在底部接觸模式下活性層的相對位置並且其閘極位於頂部。

圖 1D 為一 OTFT 之示意圖，其顯示此一裝置在頂部接觸模式下活性層的相對位置並且其閘極位於頂部。

該基板可包含無機玻璃、陶瓷箔、聚合性材料(如丙烯酸聚合物、環氧樹脂、聚醯胺、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚酮、聚(氧基-1,4-伸苯氧基-1,4-伸苯羰基-1,4-伸苯基)(poly(oxy-1, 4-phenyleneoxy-1,4-phenylene carbonyl-1,4-phenylene)，有時稱為聚(醚酰酮)或 PEEK)、聚降莰烯(polynorbornenes)、聚伸苯氧化物(polyphenylene oxides)、聚(伸乙萘二羧酸酯)(poly(ethylene naphthalenedicarboxylate, PEN)、聚(對苯二甲酸二乙酯)(PET)、聚(苯硫醚)(PPS))、填充聚合性材料(如纖維強化塑膠(FRP))與/或塗覆金屬箔。該基板之厚度可為約 10微米至超過 10毫米；例如對於一撓性塑膠基板而言，為約 50至約 100微米；並且對於一剛性基板如玻璃或矽而言，為約 1至約 10毫米。通常而言，一基板在製造、測試與/或使用期間會支撐該 OTFT。選擇性的是，該基板可提供一電功能如匯流排線連接至該源極、汲極以及該 OTFT 的電極與電路。

該閘極可為一薄金屬膜、一導電聚合物膜、一由導電墨水或糊膠所製成之導電膜或者該基板本身，例如使其摻雜大量的矽。合適之閘極材料實例包括鋁、金、鉻、銨錫氧化物、導電聚合物、包含碳黑或石墨之導電墨水/糊膠或

者在聚合物黏合劑中之膠體銀分散液。在某些OTFT中，同一材料可提供該閘極功能並提供基板的支撐功能。例如，經摻雜之矽可作用為該閘極與支撐該OTFT。

該閘極可藉由下列製程製備，包括真空蒸鍍、金屬或導電金屬氧化物之濺鍍、使用旋轉塗布塗覆導電聚合物溶液或導電墨水、鑄造或印刷。對於金屬膜而言，該閘極之厚度可為如約10至約200奈米，對於聚合物導體而言，則為約1至約10微米。

在某些實施例中，該閘極包含一氣化之導電聚合物。在某些實施例中，該閘極包含一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該閘極包含(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該電極進一步包含導電粒子，該粒子係選自由金屬奈米粒子與奈米碳管所組成之群組。

該源極與汲極可由對該半導體層提供一低電阻之歐姆接觸的材料所製成，所以該半導體層和該源極與汲極間的接觸電阻係低於該半導體層之電阻。通道電阻即為該半導體層之導電度。通常而言，該電阻應低於該通道電阻。適用作為源極與汲極之典型材料包括鋁、銀、鈣、鎢、金、銀、鎳、鈀、鉑、鈦與上述物質之合金；奈米碳管；導電聚合物；在導電聚合物中之奈米碳管分散液；在導電聚合物中之金屬分散液；與上述物質之多層物。這些材料部分適用於n型半導體材料，而其他則適用於p型半導體，此皆

為熟悉該技術者所習知。源極與汲極之典型厚度為如約40奈米至約1微米。在某些實施例中，該厚度為約100至約400奈米。

在某些實施例中，該源極與/或汲極包含一氣化之導電聚合物。在某些實施例中，該源極與/或汲極包含一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該源極與/或汲極包含(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該電極進一步包含導電粒子，該粒子係選自由金屬奈米粒子與奈米碳管所組成之群組。

該絕緣層包含一無機材料膜或一有機聚合物膜。適合作為絕緣層之無機材料的說明性實例包括氧化鋁、氧化矽、氧化鉭、氧化鈦、氮化矽、鈦酸鋇、鈦酸鋇鈸、鋯鈦酸鋇(barium zirconate titanate)、硒化鋅與硫化鋅。此外，前述材料之合金、組合與多層物皆可用於該絕緣層。用於該絕緣層之有機聚合物的說明性實例包括聚酯、聚碳酸酯、聚(乙烯基酚)、聚醯亞胺、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸)、聚(丙烯酸酯)、環氧樹脂與上述物質之摻合物與多層物。該絕緣層之厚度為如約10奈米至約500奈米，取決於所使用介電材料之介電常數。例如，該絕緣層之厚度可為約100奈米至約500奈米。該絕緣層之導電度可為如低於約 10^{-12} S/cm (其中S=西門子=1/ohm)。

該絕緣層、該閘極、該半導體層、該源極與該汲極可以

任何順序形成，只要該閘極與該半導體層兩者皆接觸該絕緣層，並且該源極與該汲極兩者皆接觸該半導體層。片語「以任何順序」包括依序形成與同時形成。例如，該源極與該汲極可依序形成或同時形成。可使用習知方法提供該閘極、該源極與該汲極，如物理氣相沉積(例如，熱蒸鍍或濺鍍)或噴墨印刷。該些電極的圖案化可藉由習知方法而達成，例如陰影遮罩法、相加性光蝕刻法(additive photolithography)、相減性光蝕刻法(subtractive photolithography)、印刷、微接觸印刷與圖案塗布。

對於底部接觸模式之OTFT(見圖1A)而言，分別形成用於源極與汲極之線路的電極106與108可使用一光蝕刻程序而創造於該二氧化矽層上。一半導體層110而後沉積於電極106與108及層104之表面上。

在某些實施例中，半導體層110包含一種或以上之有機半導體化合物。有機半導體通常基於：線性稠苯化合物(acenes)，例如稠四苯、稠五苯及其衍生物；噻吩，例如立體規則性寡噻吩(regioregular oligothiophenes)與立體規則性聚噻吩；稠環噻吩-芳族與噻吩-伸乙烯基/伸芳基(thiophene-vinylene/arylene)衍生物。

該半導體層110可藉由各種該項技術領域中所習知的技術沉積。這些技術包括熱蒸鍍、化學氣相沉積、熱轉移、噴墨印刷與網版印刷。用於沉積之分散薄膜塗布技術包括旋轉塗布、刮刀塗布、墜落式鑄造(drop casting)與其他習知技術。

對於頂部接觸模式之OTFT(見圖1B)而言，先將層110沉積於層104上後再製造電極106與108。

b. 第二示例性裝置

本發明亦涉及一電子裝置，其包含至少一位於兩電接觸層間之電活性層，其中該裝置之至少一電活性層包含一氣化之導電聚合物。在某些實施例中，該電活性層包含一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該電活性層包含(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該電極進一步包含導電粒子，該粒子係選自由金屬奈米粒子與奈米碳管所組成之群組。

一有機電子裝置結構之另一實例係示於圖2。該裝置200具有一第一電接觸層、一陽極層210及一第二電接觸層、一陰極層260及在層間的一電活性層240。鄰接該陽極者可為一電洞注入層220。鄰接該電洞注入層者可為一電洞傳輸層230，其包含電洞傳輸材料。鄰接該陰極者可為一電子傳輸層250，其包含一電子傳輸材料。裝置可使用一或多之緊鄰該陽極210的額外電洞注入或電洞傳輸層(圖未示)與/或一或多之緊鄰該陰極260之額外電子注入或電子傳輸層(圖未示)。

層220至250個別地及統稱為活性層。

在某些實施例中，該電活性層240為經像素化(pixellated)，如圖3所示。層240區分為像素或次像素單元

241、242與243，其在該層上不斷重複。各像素或次像素單元代表一不同之顏色。在某些實施例中，該次像素單元為代表紅色、綠色與藍色。雖然圖中所示為三個次像素單元，但亦可使用兩個或超過三個。

取決於該裝置200的應用，該電活性層240可為一由外加電壓啟動的發光層(例如在一發光二極體中或發光電化電池中)，或為一在具有或不具有一外加偏壓下響應輻射能量並產生一信號之材料層(例如在一光偵測器中)。光偵測器之實例包括光導電池、光敏電阻、光控開關、光電晶體、光電管及光伏打電池，這些術語如同於John Markus所著之「Electronics and Nucleonics Dictionary」中第470頁及第476頁(McGraw-Hill, Inc.出版，1966年)中所描述者。具有發光層之裝置可用以形成顯示器或用於照明應用，例如白光照明裝置。

在某些實施例中，該電洞注入層220包含一氣化之導電聚合物。在某些實施例中，該電洞注入層220包含(a)至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)至少一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該電洞注入層220主要由(a)至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)至少一高度氟化之酸聚合物所構成。在某些實施例中，該電洞注入層220包含至少一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜至少一高度氟化之酸聚合物。在某些實施例中，該電洞注入層220主要由至少一氣化之導電聚合物所構成，該聚合物摻雜至少一高

度氟化之酸聚合物。

該裝置之其他層在考慮其所欲發揮之功能下，可用任何已知可用於此類層之材料製成。

該裝置可包括一支撐件或基板(圖未示)，該支撐件或基板可鄰接於該陽極層210或該陰極層260。最常見的是，該支撐件係鄰接於該陽極層210。該支撐件可為撓性或剛性、有機或無機。支撐件材料的實例包括但不限於玻璃、陶瓷、金屬及塑膠膜。

相較於該陰極層260，該陽極層210為一對於注入電洞較有效率之電極。因此，該陽極具有較該陰極為高之功函數。該陽極可包括含有一金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合氧化物之材料。合適的材料包括第2族元素(即Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra)之混合氧化物、第11族元素、第4、5與6族中的元素及第8-10族的過渡元素。若該陽極層210需具有光穿透性，則可使用第12、13與14族之元素。如本文中所用者，片語「混合氧化物」係指具有兩種或以上之不同陽離子的氧化物，該陽離子係選自第2族元素或第12、13或14族元素。合適材料之實例包括但不限於銦錫氧化物(「ITO」)、銦鋅氧化物(「IZO」)、鋁錫氧化物(「ATO」)、鋁鋅氧化物(「AZO」)、鎔錫氧化物(「ZTO」)、金、銀、銅與鎳。

在某些實施例中，該混合氧化物層係經圖案化。該圖案可根據需求改變。該層可藉由如使用一非連續沉積技術來形成一圖案。或者，該層可施用為一整體層(亦稱為毯式

沉積)，隨後使用如一圖案化光阻層及濕式化學或乾式蝕刻技術來加以圖案化。亦可使用該項技術領域所熟知的其它圖案化程序。

在某些實施例中，選擇性之電洞傳輸層230係存在於電洞注入層220與電活性層240間。用於該電洞傳輸層之電洞傳輸材料已歸納如於Y. Wang之Kirk-Othmer化工百科全書(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)，第4版，第18卷，第837至860頁(1996年)之中。可使用電洞傳輸小分子及聚合物兩者。一般使用的電洞傳輸分子包括但不限於：4,4',4"-參(N,N-聯苯-胺基)-三苯胺(TDATA)；4,4',4"-參(N-3-甲基苯基-N-苯基-胺基)-三苯胺(MTDATA)；N,N'-二苯-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD)；4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)；1,3-雙(咔唑-9-基)苯(mCP)；1,1-雙[(di-4-甲基苯基胺基)苯基]環己烷(TAPC)；N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD)；肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(PDA)； α -苯基-4-N,N-聯苯胺基苯乙烯(TPS)；對-(二乙基胺基)苯甲醛聯苯腙(DEH)；三苯胺(TPA)；雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)；1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯基]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡唑啉(PPR或DEASP)；1,2-反-雙(9H-咔唑-9-基)環丁烷(DCZB)；N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TTB)；N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺(α -NPB)；以及紫質化合物如銅酞青。一般使用

的電洞傳輸聚合物包括但不限於聚乙烯咔唑(polyvinylcarbazole)、(苯基甲)聚矽烷((phenylmethyl)polysilane)、聚(二氧噻吩)(poly(dioxythiophenes))、聚苯胺(polyanilines)以及聚吡咯(polypyroles)。藉由將像上述那些的電洞傳輸分子摻雜至像聚苯乙烯及聚碳酸酯之聚合物中，亦可能獲得電洞傳輸聚合物。在某些情況中，使用三芳胺聚合物，尤其是使用三芳胺-茀共聚合物。在某些情況中，該等聚合物及該等共聚合物係可交聯的。可交聯電洞之傳輸聚合物的可發現於如已公開之美國專利申請案第2005-0184287號及已公開之PCT申請案第WO 2005/052027號。在某些實施例中，該電洞傳輸層摻雜一p型摻雜劑(p-dopant)，例如四氟四氟喹二甲烷(tetrafluorotetracyanoquinodimethane)和茈-3,4,9,10-四羧-3,4,9,10-二酐。

取決於該裝置的應用，該電活性層240可為一由一外加電壓啟動之發光層(例如在一發光二極體中或發光電化電池中)，一在具有或不具有一外加偏壓下響應輻射能量並產生一信號之材料層(例如在一光偵測器中)。在一實施例中，該電活性材料為一有機電致發光(「EL」)材料。任何有機電致發光材料皆可使用在該些裝置中，包括但不限於小型分子有機螢光化合物、螢光與磷光金屬錯合物、共軛聚合物與上述物質之混合物。螢光化合物之實例包括但不限於茈(chrysenes)、茈(pyrenes)、茈(perylenes)、紅螢烯(rubrenes)、香豆素(coumarins)、蒽(anthracenes)、噻二唑(thiadiazoles)、上述物質之衍生物及上述物質之混合

物。金屬錯合物之實例包括但不限於金屬螯合羥辛類(oxinoid)化合物，如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(Alq3)；環金屬化(cyclometalated)鋁與鉑電致發光化合物，例如Petrov et al.之美國專利第6,670,645號和公開之PCT申請案第WO 03/063555及WO 2004/016710號所揭露之鋁與苯吡啶、苯喹啉或苯噁啶配位基的錯合物，以及例如在公開之PCT申請案第WO 03/008424、WO 03/091688及WO 03/040257號所述之有機金屬錯合物以及上述物質之混合物。在某些情況中，該小分子螢光或有機金屬材料係沉積作為主材料中之摻雜劑，以改良加工與/或電子特性。共軛聚合物之實例包括但不限於聚(苯伸乙烯)(poly(phenylenevinylenes))、聚茀(polyfluorenes)、聚(螺聯茀)(poly(spirobifluorenes))、聚噻吩(polythiophenes)、聚(對伸苯)(poly(p-phenylenes))、上述物質之共聚物及上述物質之混合物。

選擇性之電子傳輸層250可為有利於電子注入/傳輸兩種功能，並且亦可作為一圍阻層以避免層界面間之淬滅反應。更特定言之，層250可促進電子移動率與降低淬滅反應之可能性，否則層240與260會直接接觸。可用於該選擇性層250之電子傳輸材料實例括但不限於金屬螯合羥辛類(oxinoid)化合物，其包括金屬喹啉衍生物如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, AlQ)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉配位基)(對-苯基氧苯基)鋁(bis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato) aluminum, BA1q)、肆-(8-羥基喹啉配位基)鋇(HfQ)與肆-(8-羥基喹啉配位基)鋯

(ZrQ)；以及唑化合物如2-(4-聯苯基基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基基)-4-苯基-5-(4-三級丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)與1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹噁啉(quinoxaline)衍生物如2,3-雙(4-氟苯基)喹噁啉；啡啉如4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)與2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA)；以及上述物質的混合物。在某些實施例中，該電子傳輸層進一步包括一n型摻雜劑。N型摻雜劑材料係為熟知技術。該n型摻雜劑包括但不限於第1及2族金屬；第1及2族金屬鹽，例如LiF、CsF與Cs₂CO₃；第1及2族金屬有機化合物，例如Li喹啉(Li quinolate)；以及分子n型摻雜物，例如無色染料、金屬錯合物例如W₂(hpp)₄，其中hpp=1,3,4,6,7,8-六氫-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶與鈷莘、四噻稠四苯、雙(伸乙二硫)四噻富瓦烯、雜環自由基或雙自由基與雜環自由基或雙自由基之二聚物、寡聚物、聚合物、雙螺化合物與多環。

陰極層260為對於注入電子或負電荷載體特別有效率之電極。陰極層260可為具有較第一電接觸層(於本例中為陽極層210)為低之功函數的任何金屬或非金屬。該陰極260為一對於注入電子或負電荷載體特別有效率的電極。該陰極可為任何具有較該陽極低之功函數的金屬或非金屬。用於該陰極的材料可選自第1族鹼金屬(如Li、Cs)、第2族(鹼土)金屬、第12族金屬，包括稀土元素及鑭系元素與銅系元素。可使用例如鋁、銅、鈣、銀、釤和鎂以及其組合的材料。亦可在該有機層及該陰極層間沉積含Li有機金屬化

合物、LiF、Li₂O、含Cs有機金屬化合物、CsF、Cs₂O及Cs₂CO₃以降低操作電壓。此層可稱為一電子注入層。

該陰極層260通常藉由一化學或物理氣相沉積程序來形成。在某些實施例中，該陰極層係經圖案化，請參照上述之該陽極層210。

在某些實施例中，在該接觸層260上沉積一封裝層(圖未示)，以防止不欲之成分如水及氧進入裝置200中。此等成分對該有機層240可造成一有害效應。在一實施例中，該封裝層係一障壁層或膜。在一實施例中，該封裝層係一玻璃蓋。

雖然圖未示，應理解該裝置200可包括額外層。可使用該項技術領域中已知或未知的其它層。此外，任何上述該等層可包括兩個或以上之次層(sub-layer)，或可形成一層狀結構。或者，可對陽極層210、該電洞注入層220、該電洞傳輸層230、該電子傳輸層250、陰極層260及其它層之部分或全部進行處理，尤其是進行表面處理，以增加該裝置的電荷載體傳輸效率或其它物理性質。對於每一成分層而言，所選擇的材料較佳係藉由下列方式而決定，即在考量裝置操作性壽命、製造時間與複雜度因素以及熟悉該技術者所知的其它考慮因素下，仍使提供一具有高裝置性能之裝置的目標達到平衡。應理解，對於該項技術領域具有通常知識者而言，決定最佳成分、成分組態及組成識別乃是常規技術。

在一實施例中，該些不同層具有下述厚度範圍：陽極

210，500-5000 Å，在一實施例中為1000-2000 Å；電洞注入層220，50-3000 Å，在一實施例中為200-1000 Å；選擇性之電洞傳輸層230，50-2000 Å，在一實施例中為200-1000 Å；電活性層240，10-2000 Å，在一實施例中為200-1000 Å；選擇性之電子傳輸層250，50-2000 Å，在一實施例中為200-1000 Å；陰極260，200-10000 Å，在一實施例中為300-5000 Å。各層之相對厚度可影響該電子-電洞複合區在該裝置中之位置，並且因而影響該裝置之發射光譜。因此，應選擇該電子傳輸層之厚度以使該電子-電洞複合區位於該發光層中。所欲之層厚度比例將取決於所用之材料的確切性質。

在操作中，一來自一適當電力供應(圖未示)的電壓會施加於該裝置200。電流因此橫越通過該裝置200之該些層。電子進入該有機聚合物層，釋出質子。在某些OLED中，即所謂的主動矩陣OLED顯示器，電活性有機膜的個別沉積可藉由電流通過而激發，致使個別像素的光發射。在某些OLED中，即所謂的被動矩陣OLED顯示器，電活性有機膜的沉積可藉由電接觸層之行與列而激發。

儘管類似或等效於此處所說明之方法及材料可用於實踐或測試本發明，但適當之方法及材料描述如下。本文中所提及之所有公開案、專利申請案、專利及其他參考文獻以引用的方式全部併入本文中。在發生衝突的情況下，以包括定義在內之本說明書為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

實例

實例 1

此實例說明氣化一 HFAP 以形成一氣化 HFAP。其進一步說明在二氧化氘(D_2O)中之氣化 HFAP 分散液的製備。

將四氟乙烯(「TFE」)與全氟-3,6-二氧-4-甲基-7-辛烯磺酸(「PSEPVE」)之共聚合物氣化，並以下列方式製成為一在 D_2O 中之膠體分散液。首先將在磺酸中每 987 克(每一酸性位點該共聚物之重量)具有一質子的聚(TFE-PSEPVE)製成水分散液，其使用之製程類似於美國專利第 6,150,426 號之實例 1，第 2 部分的製程，除了其溫度為約 $270^\circ C$ 。將該非氣化之聚(TFE-PSEPVE)分散液在一托盤上轉化為聚(TFE-PSEPVE)之自由流動固體薄片，該托盤之液體深度不大於 $5/8"$ 。而後先將該托盤冷卻至低於 $0^\circ C$ 以冷凍該水分散液。一經冷凍，使其經過一不高於 1 mm Hg 之部分真空壓力直到移除大部分水分。而後將該部分乾燥固體在真空壓力下加熱至約 $30^\circ C$ ，以完全去除濕氣而不聚結(coalescing)該聚合物。

將 21 g 之非氣化聚(TFE-PSEPVE)固體薄片(已在真空烘箱中預乾燥以去除水分)置於以氮氣預吹洗之金屬圓柱管中。將購自 Cambridge Isotope Lab, Inc. 之 150 g D_2O 立即加入裝有該聚(TFE-PSEPVE)之管中。將該管加蓋，並於一壓力實驗室中加熱至約 $270^\circ C$ 持續一段短時間後冷卻至室溫，以確保該固體薄片轉化為在 D_2O 中之聚(TFE-PSEPVE)膠體分散液。此外，在極度過量之氣中的聚(TFE-PSEPVE)

PSEPVE)當中之質子係已與氣進行交換，而完成聚(TFE-PSEPVE)之氣化。將該在D₂O中的氣化聚(TFE-PSEPVE)('D-聚(TFE-PSEPVE)')分散液進一步處理以移除較大之粒子。該D-聚(TFE-PSEPVE)在該D₂O分散液中之重量%經測重法測定為11.34 wt.%，此比例係基於該分散液之總重量。

實例2

此實例說明形成一氣化HFAP與一在二氧化氮(D₂O)中之氣化HFAP分散液的直接方法。可將四氟乙烯('TFE')與全氟-3,6-二氟-4-甲基-7-辛烯磺酸('PSEPVE')之共聚合物氣化，並以下列方式製成為一在D₂O中之膠體分散液。可將在磺酸中每987克(每一酸性位點該共聚物之重量)具有一質子的聚(TFE-PSEPVE)製成D₂O分散液，其使用之製程類似於美國專利第6,150,426號之實例1，第2部分的製程，除了其溫度為約270°C且以D₂O取代水。

實例3

此實例說明一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一氣化HFAP。

氣化之吡咯，('D₅-Py') (化學式量：72.12)係購自Aldrich Chemical Company (Milwaukee, WI)。此褐色液體在使用前係於減壓下分餾。其無色餾出物係藉由¹³C NMR光譜法加以特徵化以確定其結構。

以下列方式在D-聚(TFE-PSEPVE)/D₂分散液中進行D₅-Py之聚合。先將製備於實例1之70.2 g的D-聚(TFE-

PSEPVE)/D₂O於500 mL樹脂鍋中秤重後再加入14 g D₂O。該D-聚(TFE-PSEPVE)/D₂O之量代表8.14 mmol的酸。將該鍋以一玻璃蓋加蓋，該蓋具有一上方攪拌器。一邊攪拌該D-聚(TFE-PSEPVE)/D₂O，一邊將0.135 g (0.26 mmol)硫酸鐵以及0.62 g (2.6 mmol)預先溶解於10 mL之Na₂S₂O₈加入該D-聚(TFE-PSEPVE)/D₂O中。稍後，將預先溶解於7 mL D₂O之0.175 g (2.43 mmol)的D₅-Py在一分鐘內加入至該混合物中。在D₅-Py加入後立即開始聚合反應。使該聚合反應進行10分鐘。成分之加入與聚合作用皆在氮氛圍中進行。10分鐘結束後，於樹脂鍋中加入Dowex M-43樹脂並混合約5分鐘。在以417濾紙進行真空過濾後，將Dowex M-31 Na⁺樹脂加入至該混合物中並混合約5分鐘。將所得材料再次以417濾紙進行真空過濾。將該摻雜D-聚(TFE-PSEPVE)之氣化聚吡咯的D₂O分散液(「聚(D₅-Py)/D-聚(TFE-PSEPVE)」)再次以離子交換樹脂加以處理，以進一步純化該分散液，在該分散液中僅含有1.79 ppm的硫酸鹽與0.79 ppm的氯化物。該分散液之固體%經測定為4.3%並且pH經測定為5.2。其鑄造膜在一乾箱中於275°C下烘烤30分鐘，並且其導電度在室溫下經測定為~1×10⁻⁶ S/cm。

實例4

此實例顯示一裝置之製造與性能，該裝置係使用聚(D₅-Py)/D-聚(TFE-PSEPVE)作為其電洞注入層。

該裝置在一玻璃基板上具有下列結構：

陽極=銦錫氧化物(ITO)：50 nm

電洞注入層 = 聚(D₅-Py)/D-聚(TFE-PSEPVE) (45 nm)

電洞傳輸層 = 一非經交聯之芳胺聚合物 (20 nm)

電活性層 = 13:1 主體：摻雜劑 (40 nm)。該主體為一 88% 經氟化之二芳基蒽衍生物。該摻雜劑為一電致發光雙(二芳基胺基)苝(bis(diaryl amino)chrysene)衍生物。

電子傳輸層 = 一金屬喹啉衍生物 (10 nm)

陰極 = CsF/Al (1.0/100 nm)

藉由結合溶液加工及熱蒸鍍技術來製造 OLED 裝置。使用來自 Thin Film Device, Inc 之圖案化氧化銻錫(ITO)塗布玻璃基板。這些 ITO 基板係基於塗布有 ITO 之 Corning 1737 玻璃，其具有 30 歐姆/平方的薄片電阻及 80% 的光穿透率。在水性清潔劑溶液中超音波清潔該些圖案化之 ITO 基板，並以蒸餾水加以潤洗。隨後在丙酮中超音波清潔該圖案化之 ITO，以異丙醇加以潤洗，然後在氮氣流中乾燥。

在該裝置即將製造前，以紫外光臭氧(UV ozone)處理該些已清潔之圖案化的 ITO 基板 10 分鐘。在冷卻後，立即將來自實例 3 之聚(D₅-Py)/D-聚(TFE-PSEPVE)的 D₂O 分散液旋轉塗布於該 ITO 表面並加熱以移除溶劑。在冷卻後，接著以一電洞傳輸材料之溶液旋轉塗布該些基板，然後再加熱以移除溶劑。在冷卻後，以該發射層溶液旋轉塗布該些基板，然後再加熱以移除溶劑。遮罩該些基板，並將其放入一真空中。使用熱蒸鍍來沉積電子傳輸層，接著沉積一 CsF 層。接著在真空中更換遮罩，並藉由熱蒸鍍沉積一 Al 層。使該真空中室排氣，並使用一玻璃蓋、乾燥劑

(dessicant)及UV可固化環氧化物封裝該些裝置。

藉由量測下列數據來特徵化OLED樣本，包括(1)電流-電壓(I-V)曲線，(2)電致發光輻射率對電壓之變化，及(3)電致發光光譜對電壓之變化。所有三個量測同時執行，並由一電腦控制。藉由將該LED之電致發光輻射率(radiance)除以運行該裝置所需之電流，而決定該裝置在某一電壓處的電流效率。其單位為cd/A。將該電流效率乘以 $\pi(\pi)$ ，再除以操作電壓，得出功率效率。其單位為lm/W。以相同方式製成四個裝置。該裝置結果係給出於表1。

表1.裝置效能

實例	CIE (x,y)	電壓 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	壽命測試 電流密度 (mA/cm ²)	壽命測試 發光強度 (nits)	原始T50 (h)	預測壽命期 T50 @1000 nits
4-1	0.138, 0.116	4.5	4.9	5.0	3.5	134	5851	636	12816
4-2	0.138, 0.116	4.6	5.0	5.0	3.4	123	5267	701	11813
4-3	0.137, 0.119	4.4	5.5	5.5	3.9	132	6120	600	13051
4-4	0.136, 0.120	4.4	5.4	5.4	3.9	125	5996	795	16701

* 所有資料@ 1000 nits，CE=電流效率；CIE_x和CIE_y為根據C.I.E.色度圖(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)的x和y顏色座標。原始T50係一裝置達到初始發光強度一半時的時間(以小時計)，該初始發光強度係於壽命測試發光強度時所給定。預測T50係於1000 nits時的預測壽命期，其使用一加速因子1.7。

應留意的是，並非上文一般性描述或實例中所述之動作

都是必要的，特定動作之一部分可能並非需要的，並且除了所描述之動作外，可進一步執行一或多個其他動作。此外，所列動作之次序不必然是執行該等步驟之次序。

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，該項技藝之一般技術人士中之一理解在不脫離下面申請專利範圍所述之本發明的範疇下可進行各種修訂和變更。因此，應將本說明書與圖式視為說明性而非限制性之觀念，且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。然而，不可將效益、優點、問題解決方案以及任何可使這些效益、優點或問題解決方案更為突顯的特徵解讀為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或必要特徵。

應當理解為了清楚說明起見，本文所述之各實施例內容中的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中別加以提供。相反地，簡潔起見，本文所述許多特徵於同一實施例中，其亦可分別提供或提供於任何次組合中。

本文所指定之各種範圍內的數值的使用係恰如所述之範圍內的最小值及最大值的近似值，其使用「約為」作表示。以此方式，上文及下文所述之範圍可作些微變動，只要數值在該等範圍內，該等些微變動的數值實質上達到相同結果。並且，這些範圍之揭露意欲成為一連續範圍，其包括最小與最大平均值間的各個數值，各個數值包括當一些具有某值之成分與其他不同值之成分混合時所產生的分

數值。再者，當揭露較寬與較窄的範圍時，本發明之規劃包含使某一範圍之最小值配合另一範圍之最大值，且反之亦然。

【圖式簡單說明】

本發明係以範例的方式說明並且隨附的圖式並不造成限制。

圖1A包括一有機場效電晶體(OTFT)的示意圖，其顯示此一裝置在底部接觸模式(bottom contact mode)下的活性層相對位置。

圖1B包括一有機場效電晶體(OTFT)的示意圖，其顯示此一裝置在頂部接觸模式(top contact mode)下的活性層相對位置。

圖1C包括一有機場效電晶體(OTFT)的示意圖，其顯示此一裝置在底部接觸模式下的活性層相對位置並且頂部具有閘極。

圖1D包括一有機場效電晶體(OTFT)的示意圖，其顯示此一裝置在底部接觸模式下頂部具有閘極的活性層相對位置並且頂部具有閘極。

圖2包括一有機電子裝置之另一實例的示意圖。

圖3包括一有機電子裝置之另一實例的示意圖。

熟習該技術者將瞭解，圖式中之物件係為達成簡單及清楚之目的而說明，且不一定按比例繪製。例如，在該等圖式中，某些物件的尺寸相對於其他物件可能有所放大，以有助於對實施例的瞭解。

【主要元件符號說明】

102	閘極
104	絕緣層
106	源極
108	汲極
110	有機半導體層
112	基板
200	裝置
210	陽極層
220	電洞注入層
230	電洞傳輸層
240	電活性層
241	次像素單元
242	次像素單元
243	次像素單元
250	電子傳輸層
260	陰極層

201127895

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 991205-26

(2006.01)

※ 申請日期： 99-06-23

※IPC 分類：C08L

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

導電聚合物組成物

ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITIONS

二、中文發明摘要：

本發明係涉及導電組成物及其在電子裝置中的用途。該組成物包括(1)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物；或(2)(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)至少一高度氟化之酸聚合物。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to electrically conductive compositions, and their use in electronic devices. The composition includes either (1) a deuterated electrically conductive polymer doped with a highly-fluorinated acid polymer; or (2) (a) a deuterated electrically conductive polymer doped with a non-fluorinated polymeric acid and (b) at least one highly-fluorinated acid polymer.

七、申請專利範圍：

1. 一組成物，其包含(1)或者(2)：
 - (1)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物；或
 - (2)(a)一氣化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸；以及
 - (b)至少一高度氟化之酸聚合物。
2. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該導電聚合物係選自由一氣化聚噻吩、一氣化聚苯胺、一氣化聚吡咯、一氣化聚合性稠合多環雜芳族、一氣化聚(胺基吲哚)、一上述物質之共聚合物以及上述物質之組合所組成之群組。
3. 如申請專利範圍第2項所述之組成物，其中該導電聚合物係選自由聚(D_6 -3,4-伸乙二氫噻吩)、聚(D_5 -吡咯)、聚(D_7 -苯胺)、聚(全氫-4-胺基吲哚)、聚(全氫-7-胺基吲哚)、聚(全氫-噻吩并(2,3-b)噻吩)、聚(全氫-噻吩并(3,2-b)噻吩)與聚(全氫-噻吩并(3,4-b)噻吩)所組成之群組。
4. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該高度氟化之酸聚合物係至少95%經氟化。
5. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該高度氟化之酸聚合物係選自一礦酸與一礦醯亞胺。
6. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該高度氟化之酸聚合物為一具有全氫-醚-礦酸側鏈之全氫烯烴。
7. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該高度氟化

之酸聚合物為全氟化並且為一氟化酸。

8. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該氟化之導電聚合物係摻雜該高度氟化之酸聚合物。
9. 如申請專利範圍第8項所述之組成物，其中該組成物係選自由摻雜全氟化之氟化酸聚合物的聚(D₆-EDOT)、摻雜一全氟化之氟化酸聚合物的聚(D₅-Py)以及摻雜一全氟化之氟化酸聚合物的D₇-Pani所組成之群組。
10. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該氟化之導電聚合物係摻雜一非氟化之聚合性酸。
11. 如申請專利範圍第10項所述之組成物，其中該氟化之導電聚合物係選自由摻雜D₈-聚苯乙烯磺酸的D₆-聚(3,4-伸乙二氧噻吩)、摻雜D₈-聚苯乙烯磺酸的D₄-聚吡咯與摻雜D₁₃-聚(2-丙烯醯胺-2甲基-1-丙磺酸)的D₇-聚苯胺所組成之群組。
12. 一種組成物，其包含一氟化之液體介質，於其中分散有(a)一氟化之導電聚合物，該聚合物摻雜一非氟化之聚合性酸以及(b)一高度氟化之酸聚合物。
13. 一種組成物，其包含一氟化之液體介質，於其中分散有一氟化之導電聚合物，該聚合物摻雜一高度氟化之酸聚合物。
14. 一種有機電子裝置，其包含至少一層，該至少一層包含一上述申請專利範圍之任何一者所述的氟化之導電聚合物。
15. 如申請專利範圍第14項所述之裝置，其包含：

一基板

一絕緣層；

一閘極；

一源極；

一汲極；以及

一有機半導體層；

其中至少一電極包含一氣化之導電聚合物，並且其中該絕緣層、該閘極、該半導體層、該源極與該汲極可以任何順序排列，而條件為該閘極與該半導體層兩者皆接觸該絕緣層，該源極與該汲極兩者皆接觸該半導體層，並且該些電極彼此未互相接觸。

八、圖式：

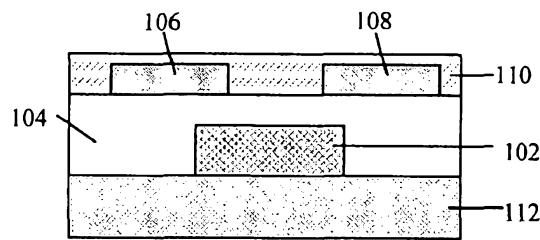


圖1A

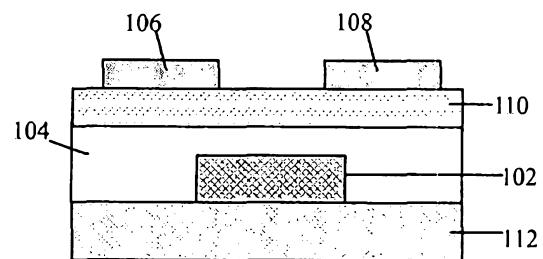


圖1B

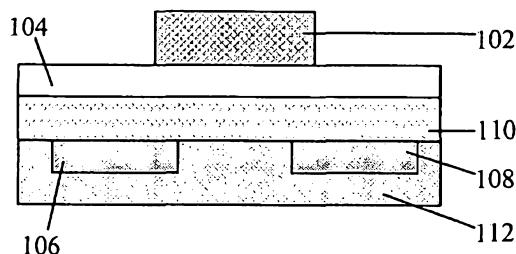


圖1C

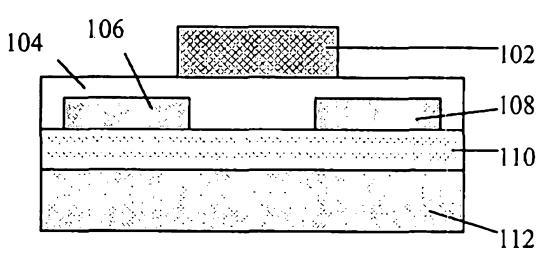


圖1D

201127895

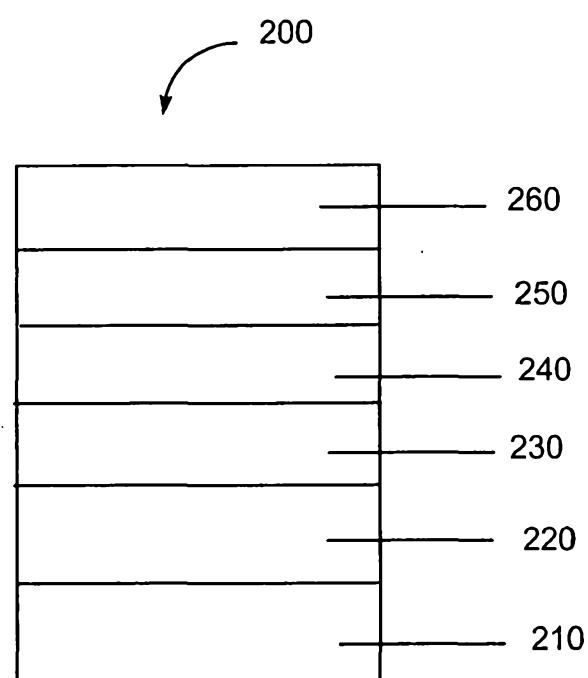


圖2

201127895

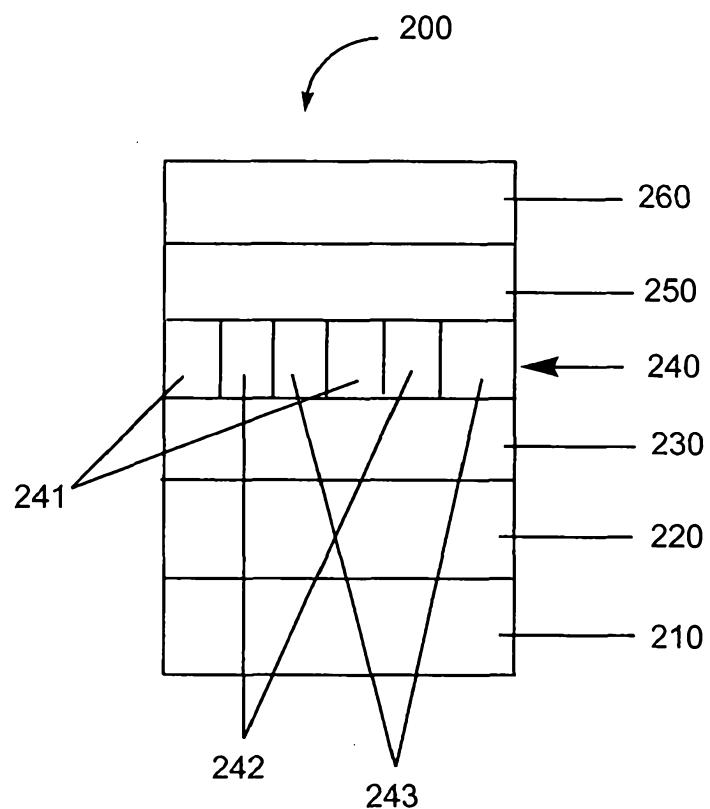


圖 3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（2）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

200	裝置
210	陽極層
220	電洞注入層
230	電洞傳輸層
240	電活性層
250	電子傳輸層
260	陰極層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)